

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開 特 許 公 報(A)

平3-216963

Int. Cl.5

識別記号

广内整理番号

個公開~平成3年(1991)9月24日

H 01 M 8/06

R K 9062-5H 9062-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

劉発明の名称 気体分離膜を用いた燃料電池

②特 駅 平2-10554

②出 類 平2(1990)1月22日

⑩発 明 者 西 史 郎 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

公社内

会社内

⑩発 明 者 市 野 敏 弘 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

会社内

⑩発 明 者 山 本 二 三 男 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

会社内

⑪出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

砲代 理 人 弁理士 中 本 宏 外 2 名

明 細 會

1. 発明の名称

気体分離膜を用いた燃料電池

- 2. 特許請求の範囲
 - 燃料ガスをポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、ガス中の水塊分圧を増加させて燃料電池へ供給する手段を有することを特徴とする燃料電池。
 - 2. 酸化剤ガスをポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、ガス中の酸素分圧を増加させて燃料電池へ供給する手段を有することを特徴とする燃料電池。 ~
 - 3. 燃料ガス及び酸化剤ガスを、それぞれポリイミド製気体分離膜に透過させることにより、燃料ガス中の水素及び酸化剤ガス中の酸素の分圧を両方共増加させて燃料電池へ供給する手段を有することを特徴とする燃料電池。
- 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は燃料電池に関し、特に燃料電池に供

給される燃料ガス及び酸化剂ガスに関する。 〔従来の技術〕

従来、燃料電池に供給される燃料がスは、例えば、リン酸型燃料電池の場合には都市がスやメタノールなどを改質装置やシストコンパータを介して水業と二酸化炭素に改質している。この燃料がス中の水素濃度は、都市がスの場合約80%、メタノールの場合約75%であった。この燃料がスの水素濃度を高める方法として、米国特許3765946号に改質がス分離器を使用したものがあるが実用的ではなかった。

また、酸化剤ガスでは一般的には空気が使用されていたため、酸果濃度は約20%に過ぎなかった。このため液膜を使って空気中の酸素を精製する方法(米国特許3674022号)や酸素富化膜を利用する方法(特開昭60~23977号)があるがいまだ実用には至っていない。

[発明が解決しようとする課題]

そして、燃料電池は高温で反応させるため、

燃料ガスや酸化剤ガスも高温で供給される。例 えば、リン酸型電池の場合200℃で反応させ るため、ガスも同じ温度で供給される。このた め、通常の気体分離膜を用いることができなか

本発明の目的は、気体分離膜を用いることに より、燃料電池に供給する燃料ガス中の水素温 度及び酸化剤がス中の酸素濃度を高めることに よって、燃料電池の効率を向上させることにあ

(課題を解決するための手段)

本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は 燃料電池に関する発明であって、燃料ガスをポ リイミド製気体分離膜に透過させることにより、 ガス中の水素分圧を増加させて燃料電池へ供給 する手段を有することを特徴とする。

また、本発明の第2の発明は他の燃料電池に 関する発明であって、酸化剤ガスをポリイミド 製気体分離膜に透過させることにより、ガス中 の散素分圧を増加させて燃料電池へ供給する手

関しても、酸素の透過量の方が窒素の透過量に 比べて大きいため、酸素富化性がある。例えば、 3 、 3′ 、 4 、 4′-ピフェニルテトラカルポン 酸二無水物と4、~4~ジアミノジフェニルエー テルから合成したポリイミドにおける各ガスの 透過量と活性化エネルギーは表1のようになる [膜、第11卷、第48頁(1986)]。

表 1 各ガスの送過量(25℃)

ガス	透透透面 10-1°m²(STP)m /m²sPa	活性化 エネルギー kJ/mol
水 楽	38.4	17.6
二酸化炭素	11, 1	12.8
一酸化炭素	0.490	23.4
乗 類	1.88	19.6
変 素	0.236	25.9
		1

また、燃料電池では通常、高温度のガスが供 給される。従来の高分子膜では耐熱性に劣って いたため使用が限定されていたが、ポリイミド・ せているが、リン酸型燃料電池に限定するもの

役を有することを特徴とする。

そして、本発明の第3の発明は他の燃料電池 に関する発明であって、燃料ガス及び酸化剤ガ スを、それぞれポリイミド製気体分離膜に透過 させることにより、燃料ガス中の水素及び酸化 剤ガス中の酸器の分圧を両方共増加させて燃料 電池へ供給する手段を有することを特徴とする。

本発明は燃料ガス及び酸化剤ガスを燃料電池 に供給する直前にポリイミド製気体分離膜を透 過させることにより、燃料ガス中の水業濃度及 び酸化剤ガス中の酸素濃度を高めることを主要 な特徴とする。

従来、燃料ガス中の水素と二酸化炭果を分離. することは通常の高分子分離膜では困難であっ たが、分子構造のち密なポリイミド腹を用いる ことにより、水素ガスを選択的に送過すること ができる。また、水素と一酸化炭素の分離に際 してもポリイミド腹の場合、水素を選択的に透 過させることができる。更に、酸化剤として、 一般的に用いられている空気中の酸素と窒素に

は有機材料中で最も耐熱性に優れ、連続使用温 度が200度以上可能である。更に、表1の活 性化エネルギー値が正箇を持つため、温度が上 昇すればするほど透過量が増大するという利点 がある。その上、水楽と二酸化炭素の分離に関 しては分離比の向上も可能である。

本発明で用いられるポリイミドは主として酸・ 二無水物とジェミンを反応させることによって。 得られるが、市販品を用いてもよい。市販品で は、デュポンのカプトンの、宇部奥産のユービ レックス®、三菱化成のノバックス®、日東電 エのニトミッドの、確測化学のアピカルのなど のポリイミドフィルムが利用できる。また、市 販のポリイミドコーティング剤を用いることも 可能である。

〔寒焼例〕

次に本発明を実施例に基づいて具体的に説明 する。なお、実施例はリン酸型燃料電池をモデ - ルとしているため、200セで電気化学反応さ



ではない。なお、第1図~第11図は、本発明の燃料電池の実施例のシステム概略図である。 実施例1

ピロメリット酸二無水物 2.18 g (0.01 モル) と2.2~ピス (トリフルオロタイの.01 モル,4~ジアミノピフェニル 3.20 g (0.01 モル) を100三角フラスコに入れて、N・ジメチルアで100三角 ド50 g をひして 100 を20 で1時間、350 で1時間により、150 で1時間により、150 で1時間により、150 で1時間により、150 で1時間により、150 で1時間により、150 で1時間により、150 で1時間により、150 で1時間により、150 で1時間により、250 で1時間により、250 で1時間により、250 で1時間により、250 で1時間によりによった。20ようにはった。

反応かつ標準電極電位が反応がス圧より大きく 変化しないと仮定すると以下の式で示される (例えば、玉虫伶太著、電気化学、東京化学同 人、1967、5.3節参照)。

$$J = nFkCx exp \left(\frac{\alpha nF}{RT} \left(g - g^{a} \right) \right)$$

ここで、 k は植準状態の速度定数、 Cxは反応物 濃度、 α は正方向への反応のしやすさ、 ε は陽極あるいは陰極の電極電位を示す。 すなわち、電流密度は反応物の濃度に比例する。 したがって、燃料電池の効率は理想的には 2 2.3 %の向上が期待できる。

実胎例2

都市ガスを燃料とする場合、第1図のように気体分離膜をシフトコンパータと燃料電池の間に入れることにより、燃料ガス中の水素濃度を高める。気体分離膜として、3、3′、4、4′-ジェニルテトラカルボン酸ニ無水物と4、4′-ジェミノジフェニルエーテルから合成した

表 2 各ガスの透過量

ガス	送過量(33℃) 10 ^{-1a} m ² (STP)m / m ² 8Pa	透過量 (200℃) 10 ⁻¹⁴ n³(STP)n / m²sPa
水素	740	3400
二酸化炭素	230	400
一酸化炭素	12.9	77
改 孝	45.3	150
室 楽	8.47	50

都市ガスを燃料とする場合、第1図のように 気体分離膜をシフトコンパータと燃料電池の に入れることにより、燃料ガス中の水素と 高める。気体分離膜とこの水素と「改雑」で を用いると、200℃での水素と「改進」で 送過量比は約8.5:1となるので透過的の水条 渡度79.3%が97.0%に増加することができ る。熱力学より電極反応における電流密度」は 反応が理想的で、水素、酸素分圧に対して1次

ポリイミドを用いると、 表 1 より 2 0 0 ℃での水素と二酸化炭素の透過 量比は約 7. 1 : 1 となるので透過前の水素濃度 7 9. 3 % が 9 6. 6 % に増加することができる。 したがって、 燃料電池の効率は理想的には 2 1. 8 % の向上が期待できる。

寒 炼 例 3

都市ガスを燃料とする場合、第2 図のように気体分離膜を改質装置とシフトコンパータの間に入れることにより、燃料ガス中の水素 護 医をある。気体分離膜として、実施例 1 と同をおりイミドを用いると、200℃での水素 でして 砂塊素の透過量比は約44:1となるので透過 前の水果 複度 7 9.3 % が9 9.4 % に増加することがって、燃料電池の効率は理想的には25.3 %の向上が期待できる。

実施例 4

都市ガスを燃料とする場合、第2図のように 気体分離膜を改質装置とシフトコンバータの間 に入れることにより、燃料ガス中の水素濃度を



高める。気体分離膜として、実施例2と同じポリイミドを用いると、200℃での水素と一酸化炭素の透過量比は約33:1となるので透過前の水素濃度79.3%が99.3%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には25.2%の向上が期待できる。実施例5

メタノールを燃料とする場合、第3図のように気体分離膜を改質装置と燃料電池の間に入れることにより、燃料がス中の水素濃度を高める。気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、200℃での水梁と二酸化炭素の透過量比は約8.5:1となるので透過前の水素減度75%が96.2%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には28.3%の向上が期待できる。

実施例 6

メタノールを燃料とする場合、第3図のように気体分離膜を改質装置と燃料電池の間に入れることにより、燃料ガス中の水素濃度を高める。

実施例8

空気を酸化剤がスとして用いる場合、第4例のように空気を200元に加熱してから気体の 競機を透過させることにより、酸化分離膜を透過させる場合に比べ、単位時間当りの離素透過 量を増加することができる。気体分離膜と近過、 実施例1と同じポリイミドを用いると、200に比べ、18.6倍の透過量によった。 に比べ、200では18.6倍の透過量に透過 またけ3.1:1となるので透過前の酸素濃度 20.9%が45.5%に増加することができる。 したかって、燃料電池の効率は理無的には118 %の向上が期待できる。

寒 施 例 9

空気を酸化剤ガスとして用いる場合、第5図のように空気を気体分離膜を透過させて酸化剤ガス中の酸素濃度を向上させた後、加熱して200℃にして燃料電池に供給する。200℃で気体分離膜を透過させる場合に比べ、酸素と

気体分離膜として、実施例2と同じポリイミドを用いると、200℃での水素と二酸化炭素の透過量比は約7.1:1となるので透過前の水素濃度75%が95.5%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には27.3%の向上が期待できる。

実施例7

空気を酸化剤がスとして用いる場合、第4図のように空気を200℃に加熱してから気体のの 競渉 強度を活過させる。 室温で気体分離膜を透過させる。 室温で気体分離膜を透過させる。 単位時間当りの酸素造して、 異体例1と同じボリイミドを用いるとは、200℃では3、3倍の素としてでは4、200では3、3倍の素と酸素の 20.9%が44.2%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には111%の向上が期待できる。

翌素の分離比を増加することができる。 気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、33℃での酸素と窒素の透過量比は5.3:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が58.3%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には179%の向上が期待できる。

実施例10



実施例1と実施例7のシステムを第6図のように組合せることにより、燃料がス中の水栗と配化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、2000ででの水果と二酸化使素の透過量比は8.5:1となるので透過前の水果濃度79.3%が97.0%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には158%の向上が期待できる。

実施例12

実施例2と実施例8のシステムを第6図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、実施例2と同じポリイミドを用いると、200℃での水素と二酸化炭素の透過量比は7.1:1となるので透過前の

実施例14

実施例 2 と実施例 7 のシステムを第 6 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水深とる。燃料ガス中の酸素の濃度を両り、と同じポリイミドを、酸化剤ガスの気体分離膜として、実施例 1 と同じポリイミドを、酸化剤ガスの透体分離膜として、実施例 1 と同じポリイミドを用いると、2000で活動の水素と二酸化炭素の透過量比は 7.1:12となるので活動の水素 と 2000で活動の対象とことができる。また、2000で活動の動象と変素の透過量比は 3:1となるので活動の動象と変素の 1 となるので活動の動象と変素の 1 となるので活動の対象と変素の 1 となるのには 1 5 7 %の向上が期待できる。

寒施例15

実施例1と実施例9のシステムを第7図のように組合せることにより、燃料がス中の水素と酸化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、実施例1と同じボリィミドを用いると、200℃での水素と二酸化

水 発 濃度 7 9. 3 % が 9 6. 6 % に 増加 する ことができる。また、 2 0 0 ℃ で の酸素と 窒素 の 透過 量比は 3. 1 : 1 と なるので 透過 前の酸素 濃度 2 0. 9 % が 4 5. 5 % に 増加 する ことができる。したがって、 燃料 電池の 効率は 理 紙的には 166 % の 向上が 期待できる。

実施例 1 3

実施例16

実施例 2 と実施例 1 0 のシステムを第 7 図のように組合せることにより、燃料がス中の水素と酸化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加にはで、実施例 2 とでの水素せいる。各々の気体分離膜として、実施例 2 とでの水素でしたないので、2 5 での酸素とので透過的の水素を度 7 9.3 % に増加することができる。また、2 5 での酸素との酸素との透過度 2 0.9 %が 6 8.1 % に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には297 %の向上が期待できる。



実施例17

実施例1と実施例10のシステムを第7図のように組合せることはかり度をあった場所方共地の方式の設定として実施例1の次数を両方共地例1の改集との対象を開かるの数がののではのからはのができる。は12のの対象とは12の対象と12の対象と12の対象と12の対象と12の対象と12の対象と12の対象と12の対象と12の対象と12の対象と12の対象を1

実施例 2 と実施例 9 のシステムを第 7 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。 燃料ガスの気体分離膜として実施例 2 のポリイ

したがって、燃料電池の効率は理想的には164 %の向上が期待できる。

実施例20

実施例 4 と実施例 8 のシステムを第 8 図のように組合せることにより、 燃料ガス中の水素と酸化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、 実施例 2 と同じポリイミドを用いると、 2 0 0 ででの水素と一酸化炭素の透過量比は約 3 3 : 1 と なるので透過前の酸素の透過量比は約 3.1 : 1 と なるので透過前の酸素が過量比は約 3.1 : 1 と なるので透過前の酸素が過量比は約 3.1 : 1 と なるので透過前の酸素が過量比は約 3.1 : 1 と なるので透過前の酸素が過度 2 0.9 %が4 5.5 %に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には173%の向上が期待できる。

実施例21

実施例3と実施例8のシステムを第8図のように組合せることにより、燃料ガス中の水沸と酸化剤ガス中の酸素の激度を両方共増加させる。 燃料ガスの気体分離膜として実施例1と同じボ

まドを用い、酸化剂がスの気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、2000ででの水素と二酸化炭素の透過量比は約7.1:1となるので透過前の水素濃度79.3%が96.6%に増加することができる。また、33℃での酸素と窒素の透過量比は約5.3:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が58.3%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には240%の向上が期待できる。実施例19

実施例3と実施例7のシステムを第8図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、実施例1と同じポリイミドを用いると、200℃での水料と一酸化炭素の透過量比は約44:1となるので透過前の水素濃度79.3%が99.4%に増加することができる。

リイミドを用い、酸化剂がスの気体分離膜として実施例2と同じポリイミドを用いると、200ででの水果と一酸化炭素の透過量比は約44:1となるので透過前の水素濃度79.3%が99.4%に増加することができる。また、200ででの酸素と窒素の透過量比は約3.1:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が45.5%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には173%の向上が期待できる。実施例22

実施例 4 と実施例 7 のシステムを第 8 図のように組合せることにより、燃料がス中の水素と酸化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。 燃料がスの気体分離膜として実施例 2 と同じポリイミドを用い、酸化剤がスの気体分離膜として実施例 1 と同じポリイミドを用いると、200での水素と一酸化炭素の透過量比は 3 : 1 となるので透過量比は 3 : 1 となるので透過量比は 3 : 1 となるので透過量比は 3 : 1 となるので透

過前の酸素濃度 2 0.9 % が 4 4.2 % に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には 1 6 4 % の向上が期待できる。 実施例 2 3

実施例3と実施例9のシステムを第9図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素との液度を両方共増加にポリーでの水素と同じまり、と同じまりにはが、200℃での水素と一般ができる。また、33℃で透過前ではとので透過ができる。とは約5、3:1となるので透過前ととができる。とは約5、3:1となるので透過前ととができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には250%の向上が期待できる。

実 施 例 2 4

実施例 4 と実施例 1 0 のシステムを第 9 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させ

となるので透過前の酸素温度 2 0.9 % が 6 8.1 % に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には 3 0 8 %の向上が期待できる。

寒 施 例 2 6

実施例5と実施例7のシステムを第10図の

る。各々の気体分離腰として実施例 2 と同じポリイミドを用いると、 2 0 0 0 ででの水梁と一般化炭素の透過量比は約 3 3 : 1 となるので透過前の水素濃度 7 9. 3 %が 9 9. 3 %に 増加することができる。また、 2 5 ででの酸素と窒素の透過量比は約 7. 1 : 1 となるので透過前の酸素濃度 2 0. 9 %が 6 8. 1 %に 増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には 308%の向上が期待できる。

実施例25

実施例3と実施例10のシステムを第9図のように組合せることにより、燃料がス中の酸素の機度を両方共増加させる。燃料がスの気体分離膜として実施例1と同じポリイミドを用い、酸化剤がスの気体分離度として実施例2と同じポリイミドを用いると、200℃での水業と一酸化炭素の透過量比は約7.1:1

ように担合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剂ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として実施例1と同じポリイミドを用いると、200℃での水素と二酸化炭素の透過量比は8.5:1となるので透過前の水素濃度75%が96.2%に増加することができる。また、200℃での酸素と窒素の透過野が44.2%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には171%の向上が期待できる。

実施例28

実施例 6 と実施例 8 のシステムを第 1 0 図のように組合せることにより、燃料がス中の水素と酸化剤がス中の酸素の酸度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として実施例 2 と同じばり イミドを用いると、200℃での水業と二酸的の水素濃度 7 5 %が 9 5.5%に増加することができる。また、200℃での酸素と窒素の透



過量比は約3.1:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が45.5%に増加することができる。したがって、燃料電池の効率は理想的には178%の向上が期待できる。

実施例29

実施例30

前の水素濃度 7 5 % が 9 6.2 % に増加することができる。また、 3 3 ℃での酸素と窒素の透過 最比は約 5.3 : 1 となるので透過前の酸素濃度 2 0.9 % が 5 8.3 % に増加することができる。 したがって、燃料電池の効率は理想的には 258 %の向上が期待できる。

寒 絡 例 3 2

寒脆例33

実施例 6 と実施例 7 のシステムを第 1 0 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の飲料を両方共増加させる。燃料ガスの気体分離膜として実施例 2 と前に出るので活過前の水素と二酸化的の水素と同じは 3 ドを用いるとは 7 1 に 1 となるので活過前の酸素 源度 2 0 9 %がって、燃料できる。で活過前の酸素 源度 2 0 9 %がって、燃料できる。実施例 3 1

実施例 5 と実施例 9 のシステムを第 1 1 図のように組合せることにより、 燃料がス中の水素と酸化剤がス中の酸素の濃度を両方共増加させる。各々の気体分離膜として、 実施例 1 と同じポリイミドを用いると、 2 0 0 での水素と二酸化炭素の透過量比は 8.5:1となるので透過

実施例 5 と実施例 1 0 のシステムを第 1 1 図のように組合せることにより、燃料がス中の水業と酸化剤がス中の散素の濃度をです。燃料がスの気体分離膜として実施例 2 とのの水器と二酸化剤がスの気体分離、ほどして実施例 2 と同じポリイミドを用いて、酸化剤がスの気体の分離、2 0 0 ででの水器と二酸剤前の水素の透射上は、 2 5 にでの酸器と変化ができる。また、 2 5 ででの酸器と変化ができる。また、 2 5 ででの酸器と変化ができる。また、 2 5 ででの酸器と変化ができる。 したがって、 燃料電池の効率は理想的には 3 1 8 %の向上が期待できる。

実施例34

実施例 6 と実施例 9 のシステムを第 1 1 図のように組合せることにより、燃料ガス中の水素と酸化剤ガス中の酸素の濃度を両方共増加させる。燃料ガスの気体分離膜として実施例 1 と同じポリイミドを用い、酸化剤ガスの気体分離膜



として実施例2と同じポリイミドを用いると、200ででの水素と二酸化炭素の透過量比は約7.1:1となるので透過前の水素濃度75%が95.5%に増加することができる。また、33℃での酸素と窒素の透過量比は約5.3:1となるので透過前の酸素濃度20.9%が58.3%に増加することができる。したがって、燃料低池の効率は理想的には255%の向上が期待できる。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明は、気体分離膜を用いることにより燃料ガス中の水素及び酸化剤ガス中の酸素濃度を高めることができるので、 燃料電池の効率を向上させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図~第11図は、本発明の燃料電池の実施例のシステム概略図である。









